

PAT-NO: JP357096056A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57096056 A

TITLE: MELT COATING POLYESTER RESIN COMPOSITION

PUBN-DATE: June 15, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WAKE, MISAO

FUKUSHIMA, MASATADA

HIRANO, TATSUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD

N/A

APPL-NO: JP55171283

APPL-DATE: December 4, 1980

INT-CL (IPC): C09D003/64, C09D005/25 , C08K005/09 , C08K005/17 , C08K005/52
, C08L067/00 , C08L079/08

US-CL-CURRENT: 524/204, 524/381

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition, prepared by incorporating a specific polyester resin composition with a titanium chelate, having improved storage stability for a long term, capable of giving a film having improved thermal shock resistance, heat resistance, etc., and suitable for an electrical insulating coating material.

CONSTITUTION: (A) A polyester resin composition containing 70% or more polyester resin or polyester-imide resin obtained by polycondensing a polyfunctional carboxylic acid (derivative), e.g. dimethyl terephthalate, with a polyhydric alcohol, e.g. ethylene glycol, is incorporated with (B) triethanolamine titanate, dihydroxybis(lactic acid) titanate and/or dioctyl(phosphate) titanate to give the aimed composition. Preferably, the amount of the component (B) is 0.01~0.5pt.wt. based on 100pts.wt. component (A).

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—96056

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月15日

C 09 D 3/64

6779—4 J

5/25

6779—4 J

// C 08 K 5/09

CAF

発明の数 1

5/17

CAF

審査請求 有

5/52

CAF

C 08 L 67/00

6505—4 J

79/08

7445—4 J

(全 4 頁)

⑭ 溶融塗装用ポリエステル系樹脂組成物

1号昭和電線電纜株式会社内

① 特 願 昭55—171283

② 出 願 昭55(1980)12月4日

⑦ 発 明 者 和気操

川崎市川崎区小田栄2丁目1番

1号昭和電線電纜株式会社内

⑧ 発 明 者 福島正忠

川崎市川崎区小田栄2丁目1番

⑯ 発 明 者 平野辰美

川崎市川崎区小田栄2丁目1番

1号昭和電線電纜株式会社内

⑰ 出 願 人 昭和電線電纜株式会社

川崎市川崎区小田栄2丁目1番

1号

⑱ 代 理 人 弁理士 山田明信

明 細 書

1. 発明の名称 溶融塗装用ポリエステル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 多価カルボン酸あるいはその誘導体と多価アルコールとを重縮合して得られるポリエステル樹脂あるいはポリエステルイミド樹脂を70%以上とするポリエステル系樹脂組成物に、トリエタノールアミンチタネート、ジヒドロキシビス(ラクテフクアシフド)チタネート、ジオクチル(フオスフエート)チタネートから選ばれた1種又は2種以上のチタンキレートとを混合したことを特徴とする溶融塗装用ポリエステル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電気絶縁塗料として好適な溶融塗装用ポリエステル系樹脂組成物に関する。

従来よりマグネツトワイヤその他の物品の絶縁塗料として多用されているポリエステル系絶縁塗料は、ポリエステル系樹脂をクレゾール、キシレ

ノール等のフェノール系溶剤に溶解させた組成となっている。

近時このような溶剤による環境汚染の問題を回避し、併せて塗布焼付回数を減らして生産性を向上させるため、使用する溶剤の量を少なくし、塗装槽を加温して粘度を低く保つて塗装を行なう溶融塗装方式が採用されるようになってきている。而して溶融塗装用ポリエステル系樹脂組成物は、通常テレフタル酸で代表される芳香族ジカルボン酸を主成分とする多価カルボン酸と、多価アルコールとをエステル交換反応させ、更に重縮合させて得られるポリエステル樹脂またはこのポリエステル樹脂の一部をイミド分で変性したポリエステルイミド樹脂に、重合触媒を加え、必要により少量の溶剤を加えた組成となっている。

この重合触媒としては、従来より一般的にチタンアルコキシド類、具体的にはテトラブチルチタネート(TBT)やテトライソプロピルチタネート(TPT)等が使用されている。しかしこれらの重合触媒を添加するに際して、溶融塗装方式で

は溶液の粘度が室温で1000ポイズ以上になるため均一に配合できず、そのため加熱して低粘度にして混合する必要があるが、その結果溶液の一部又は全体にゲル化が起こり、目的とする電気絶縁用塗料が得られなくなる欠点があった。またこの方式では塗料が加熱されて塗布されるので、従来の重合触媒の配合された塗料では重合反応が進行して増粘が激しく、部分的ないし全体的にゲル化が起こり、電線等の製造が困難なものとなっていた。このような欠点を解消するため、例えばチタンアルコシドと低重合度ポリエステル樹脂を反応させたものを添加したり、チタングリコールキレートを加えた後150℃以上の温度で長時間加熱したりすることも検討されたが、ワニスの合成に時間がかかりすぎるという難点があった。

本発明者らはこのような難点を解消するため鋭意研究を進めた結果、トリエタノールアミンチタネート、ジヒドロキシビス(ラクテフクアシフド)チタネート、ジオクチルフォスフエートチタネート^{チタネート}等のチタンキレート^{チタネート}が溶融塗料用樹脂組成物の

顔料として最適であることをみいだした。すなわちこれらは150℃以上の高温のみならず比較的低温においても添加することができ、しかも短時間で均一な溶液となり、又その溶液は高温でも安定であつてなんら粘度変化することがないのである。

本発明はこのような背景のもとになされたものであつて、多価カルボン酸あるいはその誘導体と多価アルコールとを重合させて得られるポリエステル樹脂又はポリエステルイミド樹脂を70%以上とするポリエステル系樹脂組成物に、トリエタノールアミンチタネート、ジヒドロキシビス(ラクテフクアシフド)チタネート、ジオクチルフォスフエートチタネートから選ばれた1種又は2種以上のチタンキレートを混合したことを特徴とする溶融塗料用ポリエステル系樹脂組成物に關する。

本発明に用いられるポリエステル樹脂は、従来から電気絶縁材料として広く用いられているもので、多価カルボン酸と多価アルコールとを必要に応じてナフテン酸鉛、酢酸鉛等の公知の触媒の存在下でエステル交換反応させ、更に重合させて

得られる。このような多価カルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等があり、又これらの無水物やジメチルエステル、ジエチルエステル等の低級アルキルエステル、クロライド等のハライドがある。多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート(以下THBICと略称する)等がある。

又ポリエステルイミド樹脂を製造するには、多価カルボン酸あるいは多価アルコールの1種又は2種以上として、5員環のイミド基を含有するイミドカルボン酸やイミドアルコールを用いるのが最も好ましい。例えばイミド基を含有するジカルボン酸は、トリメリツトTM無水物等のトリカルボン酸無水物2モルと第1級ジアミン1モルを反応させて得られる。このようなジアミンとしては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニル

スルフォン、ビスアミノプロピル(テトラオキスピロ)ウンデカン(以下ATUと略称する)等がある。

本発明においては上述したポリエステル系樹脂をそのままあるいはジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、クレゾール、キシレノール、ソルベントナフサ、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させて使用する。なお溶剤の量は30%以下とする。本発明に使用するトリエタノールアミンチタネート、ジヒドロキシビス(ラクテフクアシフド)チタネート、ジオクチル(フォスフエート)チタネートは、従来より水溶性塗料の硬化触媒として公知のものであるが、本発明のような高粘度型ポリエステル系塗料の硬化触媒として使用されたことは今だかつてない。

このチタンキレートの添加量はチタン分として樹脂100重量部に対して0.01~0.5重量部が適切である。この値より少ないと皮膚の硬化が非常に遅いものとなり、又この値より多いと皮膚の

可塑性や熱劣化劣付性を低下させることがあり好ましくない。

このチタンキレートはポリエステル系樹脂組成物の温度が150℃以上の高温のみならず比較的低温でも直接添加でき、溶液は約10～30分で均一なものとなる。又その状態で長時間ゲル化せず安定である。

次に本発明の実施例を説明する。

(実施例1)

テレフタル酸ジメチル970g(5モル)、エチレングリコール465g(7.5モル)、グリセリン230g(2.5モル)を3Lの三口フラスコに入れ、ナフテン酸鉛21gを触媒としてエステル交換反応を行ない、反応によつて生じたメタノールは連続的に系外に取り出した。約5時間で内温を140～220℃にし、メタノールが留出しなくなつたら更に減圧下で縮合反応を3時間行なつた。その後ジエチレングリコールジメチルエーテル250gを加えて反応を止め、内温150℃でトリエタノールアミンチタネート(チタン含

有量8%)30gを加え攪拌混合した。均一な溶液になるまでに約20分要した。この樹脂溶液の不揮発分は80%(220℃×90分)で、粘度は150℃において5ボイズであつた。

(比較例1)

実施例1のトリエタノールアミンチタネートの代りにテトラブチルチタネート(チタン含有量13.7%)10gを内温150℃で加えたところ全体がゲル化した。

(比較例2)

比較例1で上記テトラブチルチタネート10gを70～80℃で約2時間かけて加え混合した。

(実施例2)

テレフタル酸ジメチル388g(2モル)、エチレングリコール124g(2モル)及びグリセリン92g(1モル)を3Lの三口フラスコに入れナフテン酸鉛8gを触媒としてエステル交換反応を行ない、反応によつて生じたメタノールは連続的に系外に取り出した。140～230℃で約5時間反応させ、メタノールが留出しなくな

つたら、180℃でジアミノジフェニルメタン198g(1モル)、トリメリット酸無水物384g(2モル)を添加した。その後180～220℃で4時間反応し樹脂が透明になり、反応留出水が出なくなつたらクレゾール250gで反応を止め、内温180℃でジヒドロキシビス(ラクテックアジッド)チタネート(チタン含有量18.4%)10gを加え攪拌混合してポリエステルイミド樹脂溶液を得た。混合に要した時間は約10分間であつた。

この樹脂溶液の不揮発分は80%(220℃×90分)で、粘度は150℃で10ボイズであつた。

(比較例3)

実施例2でジヒドロキシビス(ラクテックアジッド)チタネートをテトラブチルチタネート10gにかえて内温70～80℃で約1時間かけて添加した。

上記実施例1及び2と比較例2及び3による樹脂組成物の粘度変化及びこれらを炉長6mの縦型

焼付炉を用い、第1表の条件で1.0mmφの銅線上に溶着塗着して得られた絶縁電線の特性は第1表の通りであつた。

第 1 表

| | | | 実施例1 | 実施例2 | 比較例2 | 比較例3 |
|----------|----------------|------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ワのニ特性 | 粘度変化(120℃ボイズ) | 初期値 | 30 | 40 | 45 | 50 |
| | | 5時間後 | 31 | 42 | 70 | 80 |
| エナメル線の製造 | 塗料温度(℃) | | 120 | 120 | 120 | 120 |
| | 焼付温度(℃) | | 350 | 350 | 350 | 350 |
| | 塗布回数 | | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 焼付速度(μ/分) | | 12 | 12 | 12 | 12 |
| エナメル線の特性 | 皮膜厚さ(μ) | | 22 | 20 | 23 | 20 |
| | 電線外観 | | 良 | 良 | クレタ状 | 波状 |
| | 耐熱衝撃性 | | 150℃ ×1h 1倍径良 | 200℃ ×1h 1倍径良 | 150℃ ×1h 2倍径良 | 200℃ ×1h 2倍径良 |
| | 軟化温度(℃)(0.8kg) | | 320 | 335 | 319 | 330 |
| | 熱劣化劣付性 | | 200℃ ×6h 1倍径良 | 220℃ ×6h 1倍径良 | 200℃ ×6h 1倍径良 | 220℃ ×6h 2倍径良 |

表からも明らかなように本願発明に係るポリエステル系樹脂組成物は高温において粘度変化がなく、得られる塗膜の外観は優れたものであつた。又特性も従来の溶剤型塗料から得られるものと遜色なく、作業性、環境面からもその工業的価値は大きいものであつた。

代理人弁理士 山 田 明 信

